



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27.10.1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

## PATENTSCHRIFT

DD 296 114 A5

5(1) C 25 D 11/26  
C 25 D 11/06

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	DD C 25 D / 327 457 2	(22)	10.04.89	(44)	21.11.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71) siehe (73)

(72) Kurze, Peter, Dr. sc. nat. Hochschuldoz.; Schreckenbach, Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Rabending, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schwarz, Thomas, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Krysmann, Waldemar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE

(73) Technische Universität Karl-Marx-Stadt, Straße der Nationen 62, O - 9010 Chemnitz, DE

---

(54) Verfahren zur Nitridierung von Titanium- oder Aluminiumoberflächen und deren Legierungen

---

(55) Titaniumnitritschichten; Aluminiumnitritschichten; anodische Oxydation; Elektrolyt; Nitridierung; Ammoniak; Nitritschichten; Metalloberfläche; Tieftemperaturanodisation; Titanium, Aluminium

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nitridierung von Titanium- oder Aluminiumoberflächen und deren Legierungen zur Verwendung in der Elektronik, Halbleiter- und Sensortechnik. Die Bildung der Metallnitride erfolgt durch anodische Oxydation in einem aus flüssigem Ammoniak bestehenden Elektrolyten. Dabei bilden sich auf der Metalloberfläche die jeweiligen Nitritschichten. Die Zellspannung beträgt über 115 V.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Nitridierung von Titanium- oder Aluminiumoberflächen und deren Legierungen mit anodischer Polung und Anlegen einer Gleich- und/oder Impulsspannung größer 115V in einer Elektrolysezelle, gekennzeichnet dadurch, daß als Elektrolyt flüssiges Ammoniak im Temperaturbereich von 205 bis 239K verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß dem Elektrolyten Ammonium- und/oder Alkalihalogenide und/oder -amide in Konzentrationen bis 0,03mol/l zugesetzt sind.

### Anwendungsbereich der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nitridierung von Titanium- oder Aluminiumoberflächen und deren Legierungen zur Verwendung in der Elektronik, Halbleiter- und Sensortechnik.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Metallnitridschichten besitzen wegen ihrer elektrischen und mechanischen Eigenschaften große Bedeutung in verschiedenen Industriezweigen. Die Herstellung von AlN- und TiN-Schichten erfolgt gegenwärtig vorwiegend durch CVD- oder PVD-Verfahren (Metalloberfläche 40 [1986] 97, 40 [1986] 533).

Beim CVD-Verfahren wird das Nitrid durch eine chemische Reaktion direkt an der Oberfläche der zu beschichtenden Teile aus gasförmigen Stoffen gebildet. So erfolgt die Abscheidung von TiN beispielsweise in einer Atmosphäre aus Titanetrachlorid, Wasserstoff und Stickstoff bei Temperaturen bis 1200K.

Bei PVD-Verfahren, wie Kathodenzersetzung oder Aufdampfen im Hochvakuum, werden die Depositionsatome bzw. Moleküle entweder durch thermische Verdampfung oder durch atomare Stoßprozesse in den Gaszustand überführt und anschließend auf dem zu beschichtenden Gegenstand abgeschieden.

Für diese Verfahren sind sehr aufwendige Vorrichtungen erforderlich und nur spezielle Prozeßführungen sowie sehr sorgfältige Vorbehandlungen stellen eine aussreichend gleichmäßige Haftung der Schichten sicher.

In DE-OS 3102595 wird die Bildung von TiN-Schichten durch anodische Behandlung von Titanium in geschmolzenen Cyaniden bei Temperaturen über 900K beschrieben.

Alle bekannten Nitridschichtbildungsverfahren sind nur unter hohem Energieaufwand und in technisch komplizierten Anlagen durchführbar. Die dabei auftretenden hohen thermischen Belastungen während der Beschichtung führen zu unerwünschten Veränderungen des Grundwerkstoffes.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Nitridierung von Titanium- oder Aluminiumoberflächen und deren Legierungen zu schaffen, das es ermöglicht, Titannitrid- und Aluminiumnitridschichten mit geringem Energieaufwand in einem einfachen Verfahren kostengünstig zu erzeugen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Nitridierung von Titanium- oder Aluminiumoberflächen und deren Legierungen zu schaffen, bei dem Titannitrid- und Aluminiumnitridschichten bei niedrigen Temperaturen in einem Verfahrensschritt entstehen, so daß Gefügeumwandlungen der Grundwerkstoffe ausgeschlossen sind.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Titanium oder Aluminium mittels anodischer Oxydation bei tiefen Temperaturen elektrochemisch mit Ammoniak so zur Reaktion gebracht werden, daß an den Metalloberflächen die korrespondierenden Nitridschichten entstehen.

Dazu werden die Metalle Aluminium bzw. Titanium in einer Elektrolytzelle anodisch gepolt. Als Elektrolyt wird flüssiges Ammoniak verwendet, welches entweder bei Raumtemperatur druckverflüssigt, oder aber durch einen Kryostaten auf 205 bis 239K abgekühlt wird.

Als Katode dient ein Edelstahlnetz.

Dem flüssigen Ammoniak sind sauerstofffreie Leitsalze, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumverbindungen zur Verbesserung der Stromausbeute zugesetzt. Es wurde gefunden, daß der Zusatz weiterer Stickstoffträger z. B. Natrium- oder Kaliumamid bis zu 0,03mol/l die Nitridbildung begünstigt.

Die anodische Oxydation der Metalloberfläche unter Nitridschichtbildung erfolgt durch Anlegen einer Impuls- und/oder Gleichspannung an die Elektroden der Elektrolysezelle.

Bei potentiodynamischer Arbeitsweise erfolgt bei Zellspannungen größer 115V die elektrochemische Umsetzung von Titanium oder Aluminium zu den Nitriden. Dieser Prozeß kann visuell beobachtet werden, indem sich die Oberflächen mit gelbem TiN oder weißem AlN bedecken.

Festkörperanalytische Untersuchungen durch ESCA bestätigen die Nitridbildung.

#### Ausführungsbeispiele

Nachstehend soll die Erfindung an zwei Beispielen näher erläutert werden.

##### Beispiel 1

Ein Reinstaluminumblech (10cm x 10cm) wird in einer Elektrolysezelle in flüssigem Ammoniak, welcher an Ammoniumfluorid gesättigt ist, als Anode geschaltet. Als Katode dient ein Edelstahlnetz. Bei angelegter Impulsspannung von 380V bildet sich auf dem Al-Blech ein weißer Belag von Aluminiumnitrid.

##### Beispiel 2

Ein Titankörper mit einer Oberfläche von 5cm<sup>2</sup> wird in flüssigem Ammoniak, das mit Natriumfluorid und Natriumamid gesättigt ist, anodisch gepolt. Die Elektrolymtemperatur beträgt 232K. Die Zellspannung wird galvanostatisch bis 400V erhöht. Infolge der anodischen Oxydation des Titanums bildet sich eine gelbe röntgen-amorphe Titannitridschicht.

THIS PAGE BLANK (USPTO)